



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0304124-7 A**

(22) Data de Depósito: 02/09/2003
(43) Data de Publicação: 04/10/2005
(RPI 1813)



(51) Int. Cl.:
G01N 23/225

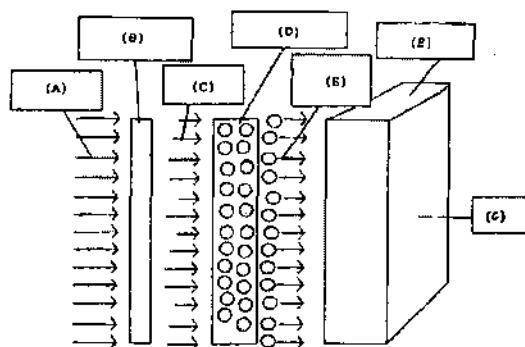
(54) Título: **PROCESSO DE ANÁLISE DE TRAÇOS POR RECÚO ELÁSTICO DE PRÓTONS (ATRE-p) PARA LOCALIZAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MATERIAIS E SEU USO**

(71) Depositante(s): COPPE/UFRJ - Coordenação dos Programas de Pós Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (BR/RJ)

(72) Inventor(es): Paulo Emilio Valadão de Miranda, Hélio Vargas Chaves de Souza, Verginia Reis Crispim

(74) Procurador: Joubert Gonçalves de Castro

(57) Resumo: "PROCESSO DE ANÁLISE DE TRAÇOS POR RECÚO ELÁSTICO DE PRÓTONS (ATRE-P) PARA LOCALIZAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MATERIAIS E SEU USO". A presente invenção refere-se ao desenvolvimento da técnica de detecção de traços nucleares para que permita, em conjunto com a técnica de detecção de partículas carregadas espalhadas, a localização tridimensional de hidrogênio numa amostra de material amorfo ou cristalino. Ainda como parte deste processo, a técnica desenvolvida pode ser utilizada com uma fonte radioativa portátil de-Américio-241, para aplicação industrial e/ou de laboratório, e aceleradores de partículas, tais como ciclotron e geradores de Van der Graff, para aplicação da invenção em laboratório. A técnica ATRE-p mostrou que, além da localização de hidrogênio, também permite quantificar a concentração do mesmo na amostra.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"Processo de Análise de Traços por Recuo Elástico de
Prótons (ATRE-p) para Localização de Hidrogênio em
Materiais e seu Uso".

5 CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a um processo de
Análise de Traços por Recuo Elástico de Prótons (ATRE-p)
para localização de hidrogênio em materiais amorfos e/ou
cristalinos, aqui exemplificado para uma liga amorfa de
10 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$.

TÉCNICAS ANTERIORES

Atualmente, não há mais dúvida sobre o elevado
potencial de utilização do elemento químico hidrogênio como
um dos principais portadores de energia, para aplicação em
15 pilhas à combustível. Há outras situações, não menos
importantes, nas quais o hidrogênio pode se fazer presente
nas estruturas dos materiais por mecanismos de difusão,
fazendo com que ele se torne indesejável. É o que acontece
em indústrias químicas, petroquímicas, alimentícias,
20 nucleares, metal-mecânica, nas quais podem ocorrer
contaminações de materiais com hidrogênio devido aos
processos de fabricação, soldagem, corrosão, beneficiamento
de combustíveis fósseis, decomposição radiolítica da água e
no transporte de ácidos ricamente hidrogenados em elevadas
25 temperaturas e pressões manométricas. Inerente a esses
processos, átomos de hidrogênio conseguem se dissociar das
estruturas moleculares a que estão unidos e penetrarem no
interior do material, podendo induzir significativas
mudanças nas propriedades mecânico-metalúrgicas do
30 material, possibilitando o desencadeamento e evolução de
micromecanismos de fratura. Isso caracteriza a fragilização
por hidrogênio.

Uma das principais dificuldades para a obtenção de respostas para as indagações teórico-experimentais relativas à ação do hidrogênio em materiais é sua difícil detecção. Se por um lado há disponível um ferramental matemático que permita resolver as equações relativas às Leis de Fick ou outras equações diferenciais mais complexas, mesmo para geometrias complicadas, por outro, não se consegue experimentalmente localizar tridimensionalmente o hidrogênio.

Apesar da dificuldade para a detecção de hidrogênio, ao longo dos últimos anos têm sido desenvolvidos vários métodos experimentais de detecção do mesmo em materiais, tais como a difração de nêutrons, a espectroscopia de massas por íons secundários, a autoradiografia por trítio radioativo, métodos eletroquímicos e eletromagnéticos. Essas metodologias, entretanto, não permitem obter a localização tridimensional de hidrogênio na estrutura do material.

Em complemento aos métodos experimentais existentes para a detecção de hidrogênio, tradicionalmente, nas Engenharias Metalúrgica e de Materiais, são utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica, ótica e de força atômica, além de espectroscopias por difração de raios-X, ultra-som e medição de correntes elétricas devido às modificações das propriedades elétricas e/ou magnéticas decorrentes da presença do hidrogênio no material. Por meio dessas técnicas complementares conseguem-se detectar e analisar os danos micro e/ou macroscópicos decorrentes de alterações nas propriedades mecânico-metalúrgicas causados pelo hidrogênio, mas não o hidrogênio em si. As dificuldades para a detecção de hidrogênio residem no fato de ele possuir carga elétrica unitária, além de massa e dimensão pequenas, fazendo com que as técnicas que utilizem

fótons (radiações eletromagnéticas) para sua detecção, por exemplo, se tornem ineficazes, pois as probabilidades de ocorrência de interações básicas de fótons com os elementos constitutivos da matéria (secções de choque micro e macroscópica), tais como efeito fotoelétrico, efeito compton e produção de pares, dependem fortemente do número atômico da partícula ou elemento que sofre a interação. Como o hidrogênio possui número atômico unitário, a sua detecção por fótons não é praticamente viável.

Uma alternativa para a solução desse problema é a utilização de detecção de hidrogênio espalhado elasticamente por partículas carregadas ou por nêutrons. O primeiro trabalho publicado e empregando essa técnica foi feito por 'ECUYER et al [1]. Para isso, 'ECUYER et al [1] empregaram um feixe de partículas carregadas (íons pesados) e que são acelerados até atingirem elevadas energias, em função da potência e das características construtivas do acelerador, conforme está mostrado no esquema geral da Técnica de ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) por transmissão na figura 1. No esquema mostrado na figura 1 distinguem-se quatro partes:

a) a produção e a aceleração do feixe das partículas projéteis que atuarão como espalhadores elásticos (no presente caso, exemplificado para uma fonte radioisotópica de Amerício-241 para produção de partículas alfa);

b) um atenuador de energia do feixe, geralmente formado por lâminas de alumínio, e utilizado quando a energia do feixe é suficiente alta, fazendo com que as partículas espalhadoras consigam atravessar a espessura do material sob estudo e sejam detectadas juntamente com as partículas espalhadas, prejudicando

análise dos resultados esperados e/ou quando a energia inicial do feixe incidente é suficiente para provocar reações nucleares com os elementos constitutivos do material e que originem partículas carregadas do mesmo tipo que as partículas espalhadas (prótons, no caso);

c) a amostra contendo hidrogênio;

d) o sistema de detecção das partículas retroespalhadas (prótons), geralmente semiconductor do tipo barreira de superfície.

Basicamente, a técnica de ERDA por transmissão consiste na detecção de átomos de hidrogênio, por exemplo, presentes no interior da amostra e que sofrem espalhamentos elásticos pelas partículas carregadas incidentes, íons leves ou pesados, sendo retroespalhados como prótons.

A figura 1 representa o esquema geral para utilização da técnica de detecção e análise por transmissão de partículas espalhadas Elasticamente (Elastic Recoil Detection Analysis - ERDA), onde (A) representa o feixe incidente de radiação, (B) o atenuador de energia (opcional), (C) o feixe de íons (transmitido), (D) a amostra contendo hidrogênio, (E) as partículas espalhadas elasticamente, (F) o detector barreira de superfície e (G) o sistema eletrônico.

Dependendo dos locais onde haja as interações entre eles, haverá menor ou maior energia disponível de recuo e que farão com que as partículas espalhadas cheguem ao detector com diferentes energias. Fazendo-se uma análise do espectro de energias finais das partículas que chegam ao detector, consegue-se saber, a partir de suas energias iniciais e das características do meio em questão, suas localizações ao longo da cota z de espessura do material. Geralmente, para a aplicação da técnica de ERDA, utilizam-se Ciclotron e/ou Geradores de Van der Graff (íons leves e

pesados), que são máquinas caras e, logicamente, de difícil disponibilidade. Além disso, para a aplicação desta técnica, os tipos de detectores mais utilizados, como o de barreira de superfície, por exemplo, necessitam de uma infra-estrutura eletroeletrônica complexa para a realização de medidas e de recursos humanos especialmente treinados. Há ainda o fato de que com esses detectores não se consegue saber a localização da partícula no plano X-Y da amostra, mas tão somente, suas localizações ao longo da cota z da espessura de material.

Um outro método de detecção de hidrogênio em materiais é a Detecção de Traços Nucleares. Essa técnica foi descoberta no final da década de 50 do século XX com os trabalhos pioneiros de YOUNG [2] e de SILK e BARNES [3], especialistas em análise e estudo de discordâncias em metais e análise de materiais em geral, utilizando a microscopia eletrônica de transmissão. Tanto YOUNG [2], utilizando lâminas de fluoreto de lítio, quanto SILK e BARNES [3], utilizando lâminas de mica, descobriram que as lâminas ao serem irradiadas com fragmentos de fissão nuclear, apresentavam rastros (traços latentes) que podiam ser observados com o auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão. Em seguida, descobriram que poderiam utilizar um microscópio ótico, desde que as lâminas fossem submetidas a um ataque químico conveniente, transformando os traços latentes em traços revelados. Entretanto, o que mais os entusiasmou na época foi o fato de a técnica ser relativamente simples e de terem percebido o fato de ela poder ser aplicada às várias áreas de conhecimento científico e tecnológico, além de o detector reunir algumas vantagens relevantes, quando comparado com os utilizados em outras técnicas de detecção de radiação, quais sejam:

a) menor custo relativamente aos outros tipos de materiais e detectores;

b) dispensa aparelhos e circuitos eletrônicos para auxiliá-los na detecção de radiações;

5 c) pode ser manuseado normalmente nos ambientes de uso, por não ser sensível às radiações eletromagnéticas na faixa do visível;

d) apresenta boa seletividade de resposta, pois é praticamente insensível a baixas doses de radiação gama e
10 beta, além do fato de que os traços revelados devidos a partículas alfa, fragmentos de fissão e prótons poderem ser diferenciados por microscopia ótica;

e) durante o processo de leitura, os traços revelados não são destruídos, significando, com isso, que as informações
15 podem ser reavaliadas caso haja necessidade;

f) os desvanecimentos ou desaparecimentos dos traços latentes devidos a condições ambientais ocorrem de forma lenta;

g) alto valor de eficiência de registro de traços (acima de
20 95%);

h) os traços latentes e, conseqüentemente, os traços revelados possuem posição fixa no plano do detector.

Entretanto, apesar de reunir tantas vantagens, os detectores de traços apresentam duas limitações básicas:

25 a) pior resolução em energia das partículas, --quando comparada, por exemplo, às resoluções em energia obtidas com os detectores à base de semicondutores;

b) o fato de o experimentador não poder saber a resposta em tempo real, já que deve ser feito um ataque químico para as
30 revelações dos traços latentes.

Embora haja uma enorme quantidade de materiais orgânicos e inorgânicos que podem ser utilizados como

detectores de traço, os mais utilizados para fins científicos e tecnológicos, são aqueles à base de:

- a) nitrato de celulose (LR115 e CN85, produzidos pela KODAK-PATHÉ);
- 5 b) policarbonato (Lexan, produzido pela General Electric e Makrofol, produzido pela Bayer);
- c) a partir de 1978, o CR-39 [4], produzido por diversos fabricantes, inclusive universidades e centros de pesquisa, porém, sendo um dos mais populares o produzido pela empresa
- 10 inglesa Pershore Page Mouldings, cujas características básicas estão resumidas na tabela 1.

O princípio de funcionamento de um detector de traços nucleares baseia-se no fato de que quando uma partícula carregada atravessa um material sólido e isolante

15 elétrico (orgânico ou inorgânico), ela produz em seu interior um rastro (uma trilha) quimicamente muito reativo. Este rastro ou trilha, rico em radicais livres estáveis, íons, defeitos na estrutura do material, etc, denomina-se traço latente. Uma das características dos detectores

20 orgânicos é a de permitir a isotropia do processo de ataque químico para a revelação dos traços latentes, fazendo com que os traços revelados adquiram geometrias fáceis de serem estudadas, tanto do ponto de vista matemático como da microscopia ótica [5]. Para um traço latente produzido

25 perpendicularmente à superfície do detector, observa-se, experimentalmente, que o seu respectivo traço revelado apresenta a forma geométrica de um círculo. Para uma incidência oblíqua à superfície do mesmo, observa-se um traço revelado com a geometria de um cone com base

30 elíptica, conforme mostra a figura 2 e na qual pode-se notar que a geometria de um traço revelado está intimamente ligada a dois processos competitivos (estatísticos) que acontecem simultaneamente, quando o

detector é submetido a um ataque químico conveniente: a) velocidade do traço (V_L), com a qual a solução de ataque químico penetra no traço latente, geralmente constante; b) velocidade geral de ataque (V_g), geralmente constante e isotrópica, com a qual a solução de ataque químico desbasta a superfície do detector e o interior da superfície do traço latente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 A inovação ora proposta descreve uma metodologia que permite fazer a localização tridimensional de hidrogênio numa amostra qualquer tipo de material amorfo ou cristalino.

Tabela 1 - Algumas propriedades relevantes do CR-39 para a técnica de detecção de traços.

Ótica	Transparente
Estrutura	Amorfa
Térmica	Termorígido
Densidade (g/cm^3)	1,31
Fórmula Estrutural	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{cases} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $
Fórmula Molecular	$[\text{C}_{12} \text{H}_{18} \text{O}_7]_n$

A figura 2 representa a geometria de um traço revelado, com incidência perpendicular à superfície do detector de traços, para velocidades constantes do traço e geral e em função do tempo de ataque químico, onde (TL) representa o traço latente (partícula carregada incidente), (SO) a superfície original (SA) a superfície atacada e (D) o diâmetro do traço revelado.

Esta metodologia, aqui denominada ATRE-p - Análise de Traços por Recuo Elástico de Prótons, consiste na detecção de prótons retroespalhados pela interação elástica de partículas incidentes aceleradas com os átomos de hidrogênio presentes no material, tal como é feito no uso da técnica de ERDA, sendo os prótons de recuo detectados com um detector sólido de traços nucleares. A figura 3 mostra uma representação esquemática da técnica ATRE-p onde (A) representa o feixe incidente de radiação, (B) a amostra contendo hidrogênio, (C) as partículas espalhadas elasticamente e (D) o detector de traços.

Para o estudo de localização e de determinação de concentração de conteúdo de hidrogênio nas amostras, aqui exemplificado para uma liga amorfa de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$, utilizou-se o esquema mostrado na figura 3.

Genericamente, quando as partículas carregadas penetram um meio qualquer, tendem a ionizar e/ou excitar os átomos que o compõem em decorrência das interações coulombianas provocadas pelas presenças dos elétrons das camadas eletrônicas e das cargas elétricas nucleares. Nessas interações, as partículas carregadas incidentes vão perdendo suas energias gradativamente até que páram definitivamente, desde que o meio seja suficientemente espesso para permitir que todas as energias sejam depositadas nele. Ainda como consequência natural estabelecida pela teoria eletromagnética de Maxwell,

durante o processo de frenagem da partícula, devido ao fato de ela ser carregada, uma parte de sua energia total é transformada em energia ou radiação eletromagnética de frenagem, radiação essa inerente ao processo de desaceleração de partículas carregadas. Há de se considerar também, que dependendo dos átomos que compõem o meio e do tipo de partícula carregada incidente e de sua energia, ela pode ser freada ao provocar reações nucleares que produzam partículas idênticas àsquelas que se deseja detectar, prótons, no presente caso.

Em função do recém exposto no parágrafo anterior, a seguinte sequência de eventos ocorre durante a aplicação da metodologia (técnica) ATRE-p:

- 1) partículas incidentes aceleradas, por exemplo, partículas alfa oriundas de uma fonte de Amerício-241, penetram no material (amostra) onde perdem parte de sua energia por ionização ou excitação dos átomos que compõem a amostra, gerando, inclusive, radiação de frenagem;
- 2) eventualmente, essas partículas incidentes interagem elasticamente com o hidrogênio presente na amostra, com uma probabilidade dada pela secção de choque micro e macroscópica para espalhamento elástico do tipo $(\alpha, p) - (\alpha, p)$ - (alfa, próton);
- 3) o próton resultante do espalhamento elástico da partícula incidente com o átomo de hidrogênio atravessa o material, perdendo energia, tal qual descrito no item 1 para as partículas incidentes;
- 4) após atravessar a espessura do material (amostra), prótons com diferentes energias, as quais dependem da cota na espessura onde houve o espalhamento elástico com a partícula incidente, atingem o filme detector, produzindo traços latentes.

O hidrogênio que sofreu a interação elástica com a partícula incidente recua como um próton. Caso a energia da partícula incidente seja superior ao valor da energia limiar para a produção de reação de transmutação nuclear do tipo (α, p) com os núcleos dos átomos que compõem o material, são gerados prótons de recuo adicionais, os quais também podem provocar traços latentes se atingirem o detector. Por essa razão, utilizam-se energias das partículas incidentes inferiores aos valores de energias limiares para as produções de reações de transmutação.

Para o caso em questão não houve a necessidade de utilização de um atenuador de energia para a partícula incidente conforme a técnica de ERDA (figura 1), devido não só aos tipos de elementos químicos que compõem o material empregado para a exemplificação da técnica desenvolvida, bem como por causa das energias do feixe de partículas alfa produzido pela fonte de Amerício-241 utilizada. O espectro de energia das partículas alfa incidentes está mostrado na figura 4. que representa as análises espectrais de uma fonte de Amerício-241 padrão e de uma fonte de Amerício-241 espessa, onde o eixo x representa o canal do analisador multicanal e y a contagem/canal. Para o cálculo dos valores dos limiares de energia para a produção de reações nucleares de transmutação do tipo (α, p) e determinação dos valores de suas secções de choque, utilizam-se as equações mostradas a seguir.

O estudo das reações nucleares deve obedecer às leis de conservação de energia e de momento, associadas à relação entre massa-energia $E = mc^2$, postulada por Einstein, e aplicada aos corpos que se movimentam com velocidades altas relativamente à velocidade da luz, c. A equação 1 ilustra este raciocínio [6, 7], relacionando o balanço de Massa-Energia em reações nucleares do tipo X (x

, y) Y, a partir da Teoria de Formação de um Núcleo Composto (NC) [6, 7].

A equação 1, base para o estudo de reações nucleares com formação de um núcleo composto, pode ser escrita como:



Onde:

a) X é o núcleo alvo;

b) x é a partícula incidente (projétil);

c) Y é o núcleo produto;

d) y é a partícula produto;

e) E_x , E_y e E_Y são as energias cinéticas e de recuo, respectivamente, das partículas x e y e do núcleo produto Y;

f) m_x e m_y são as massas, em unidades de massa atômica, respectivamente, da partícula projétil e da partícula produto;

g) M_X e M_Y são as massas, em unidades de massa atômica, dos núcleos alvo e produto, respectivamente;

h) Q é o Balanço de Massa-Energia da reação;

i) θ é a direção na qual a partícula produto se desloca, relativamente à direção de incidência da partícula projétil sobre o alvo no sistema de laboratório.

Aplicando-se as leis de conservação de energia e de momento, tem-se que:

$$Q = E_Y + E_y - E_x = [M_X + m_x - M_Y - m_y]c^2 \quad (2)$$

$$Q = E_y [1 + m_y/M_y] - E_x [1 - m_y/M_y] - 2/M_y [E_x E_y m_x m_y]^{1/2} \cos \theta \quad (3)$$

Uma das características principais desse tipo de Balanço Massa-Energia, também conhecido como o fator "Q" de uma reação nuclear, é sua classificação como exotérmica ou endotérmica. Quando o valor de "Q" é positivo, diz-se que a reação é exotérmica e que a massa é convertida em energia.

Quando o valor de "Q" é negativo, a reação nuclear é endotérmica e, neste caso, a energia é convertida em massa. Ainda neste caso, o valor da energia necessária para a ocorrência da reação nuclear deve sofrer uma correção, pelo
 5 seguinte motivo: nem toda a energia cinética da partícula incidente (projétil) estará disponível para a produção da reação, pois uma parte dela é utilizada para fornecer momento ao núcleo composto que é formado, sendo o restante distribuído entre os produtos da reação. Por isso, para que
 10 o valor de "- Q" consiga excitar o núcleo composto, uma energia adicional ao valor de "- Q" deve ser fornecida. A energia total necessária é denominada energia limiar (E_L), cujo valor pode ser facilmente deduzido:

Considerando-se M_{NC} e V_{NC} , respectivamente, a
 15 massa e a velocidade do núcleo composto, tem-se pela lei de conservação de momento: $m_x V_x = M_{NC} V_{NC}$.
 Ou seja:

$$V_{NC} = (m_x V_x) / M_{NC} \quad (4)$$

Partindo-se da definição do valor $Q = E_{cf} - E_{ci}$ e
 20 substituindo-se o valor de V_{NC} dado pela equação (4) na equação (5), chega-se à equação do lado direito desta mesma equação, que representa a parte da energia cinética da partícula incidente e que é necessária para a produção da excitação do núcleo composto:

$$25 \quad -Q = \frac{1}{2} m_x (V_x)^2 - \frac{1}{2} M_{NC} (V_{NC})^2 = \frac{1}{2} m_x (V_x)^2 (1 - m_x / M_{NC}) \quad (5)$$

Como:

$$M_{NC} = M_x + m_x \quad (6)$$

Substituindo o valor de M_{NC} , dado pela equação (6) no lado direito da equação (5), chega-se a:

$$30 \quad -Q = \frac{1}{2} m_x (V_x)^2 (M_x / M_x + m_x) \quad (7)$$

O valor da energia Limiar é dado por:

$$E_L = \frac{1}{2} m_x (V_x)^2 = (-Q) (1 + m_x/M_x) \quad (8)$$

A equação (8), quando a reação nuclear for endoenergética, é a que deve ser usada paara a avaliação da energia necessária para a produção da excitação de um núcleo composto. Para as reações fotonucleares, os valores de $-Q$ e E_L se equivalem, porque a massa do fóton é nula.

Ainda com base na figura 3, deve-se considerar que a amostra hidrogenada deve ser justaposta ao detector de traços PM355 SUPERGRADE, por exemplo, e uma pequena distância entre a fonte de Am-241 e a amostra, feita por uma fina camada de ar (aproximadamente 50 μm) para que se evite o efeito de contaminação, mas que não seja suficiente para atenuar a energia do feixe paralelo de partículas alfa, de forma significativa, visto que o ar é um bom atenuador de energia para partículas alfa. Levando-se em consideração o exposto sobre o feixe de partículas e sua opcional atenuação de energia, garante-se que o feixe de partículas alfa pode espalhar elasticamente os átomos de hidrogênio, que atravessarão a amostra na forma de prótons de recuo.

Durante a travessia pela amostra de material sob estudo, os prótons de recuo perdem energia até atingir o detector PM355 SUPERGRADE, usado como exemplo. As energias dos prótons de recuo ao chegarem ao detector PM355 SUPERGRADE, usado como exemplo, dependem de suas energias iniciais no instante da interação entre ele e a partícula alfa espalhadora e de suas posições numa dada cota da espessura da amostra. As equações 9 e 10 mostram a cinética da reação de espalhamento elástico envolvida no processo:



Onde:

- a) Y é alvo;
- b) x é a partícula incidente (projétil);
- c) X é a partícula projétil espalhada;
- d) y é o alvo espalhado;
- 5 e) E_x e E_y são as energias cinéticas iniciais, respectivamente, das partículas x e Y;
- f) E_x e E_y são as energias cinéticas finais, respectivamente, das partículas X e y;
- g) m_x e m_y são as massas, respectivamente, das partículas
- 10 projétil e alvo;

Da aplicação das leis de conservação de energia e de momento, considerando-se ainda que Y esteja em repouso e que a colisão seja perfeitamente elástica, chega-se a:

$$E_y = E_x [4m_x M_y] / [m_x + M_y]^2 \cos^2 \theta \quad (10)$$

- 15 onde o ângulo θ é a direção na qual a partícula alvo espalhada se desloca relativamente a de incidência da partícula projétil no alvo, no sistema de laboratório.

A equação (10) estabelece que no caso de uma colisão frontal entre uma partícula alfa (projétil) e um

20 próton (alvo), este será recuado com 64% da energia da partícula alfa no instante da colisão entre eles. Ainda pela equação (10) infere-se que no caso da partícula projétil ser um nêutron e numa colisão frontal, o nêutron pode perder toda sua energia ao colidir com um próton que

25 deslocar-se-á na mesma direção de incidência do nêutron. A equação (10) mostra também que no caso dessa interação não ser frontal, o nêutron e próton serão espalhados em direções ortogonais entre si.

Independente do tipo de partícula espalhadora

30 (íon pesado, partícula alfa, próton ou nêutron), deve-se dispor de uma curva de desempenho ou calibração que relacione essas energias dos prótons de recuo ao chegarem à

superfície do detector P355 SUPERGRADE, usado como exemplo, às correspondentes áreas dos traços revelados, ou seja, deve-se dispor de um espectrômetro de prótons em função da curva de calibração e de resolução em energia do detector

5 PM355 SUPERGRADE, usado como exemplo, para as condições de ataque químico utilizado. Para a obtenção da curva de calibração, o detector PM355 SUPERGRADE, usado como exemplo, foi irradiado com feixes monoenergéticos de prótons num acelerador de prótons, numa faixa de energias

10 de 200 keV a 3,2 MeV, fazendo-se a energia do feixe variar de 100 keV em 100 keV. Para cada valor de energia, os seus traços latentes produzidos no detector foram revelados, submetendo-se o detector a um ataque químico convencional de solução de 9 N de KOH à temperatura de 90°C durante uma

15 hora, conforme exemplifica a figura 5.

Os valores das áreas dos traços revelados para cada valor de energia apresentam uma distribuição gaussiana, pois ainda que as partículas que originaram os traços latentes sejam monoenergéticas, os alcances destas

20 no detector de traços obedecem a uma distribuição gaussiana.

Na figura 5.são mostrados traços de prótons monoenergéticos de 1,0 MeV revelados com KOH 9N a 90°C, submetido ao ataque químico convencional durante uma hora.

25 (aumento de 450X e resolução de imagem, em pixel, de 800 x 580).

Além do mais, o processo de ataque químico é também um processo competitivo, reforçando o fato de que os traços revelados apresentem uma dada distribuição, que no

30 caso é gaussiana. A partir dos parâmetros característicos para uma distribuição gaussiana das áreas dos traços revelados para cada valor de energia (valor médio, desvio padrão, intervalo de confiança), obteve-se, o valor do

intervalo de confiança (IC) para uma distribuição normal que possua uma média com variância conhecida, conforme mostra a equação 11, derivada da teoria estatística básica [8]. Com isso, pode-se determinar a faixa de valores de áreas correspondentes a cada valor de energia para a determinação da resolução em energia do detector para a condição de ataque químico realizado, para a construção do espectrômetro de energia de prótons, necessário para as discretizações das energias dos prótons que atingem o detector de traços.

$$(IC) = Z_{\alpha/2} \sigma / \sqrt{n} \quad (11)$$

Onde:

$Z_{\alpha/2}$ é o escore associado ao intervalo de confiança; no caso de $\alpha = 5\%$, $Z_{\alpha/2}$ é igual a 1,96;

σ é o desvio padrão da média da amostragem;

\sqrt{n} é a raiz quadrada do tamanho da amostragem.

A figura 6 mostra a curva da calibração para um tempo de ataque químico de uma hora, onde o eixo (x) representa a energia de próton no detector de traços (MeV) e o eixo (y) a área do traço revelado de próton (pixel²) em resolução de imagem de 800 X 580 pixel, condições do ataque químico: solução de KOH 9N a 90° C e tempo de ataque -1 h e a figura 7, a curva de resolução em energia em função de energia para um tempo de ataque químico de uma hora, onde o eixo (x) representa a resolução em energia (%) e (y) a energia de próton no detector de traços (MeV). O espectrômetro de energia de prótons, obtido em função dos dados que originam os gráficos das figuras 6 e 7, consiste de uma planilha de dados num arquivo MS-EXCEL denominado espectrometroH.XLS. Esta planilha é composta de cinco pastas vinculadas entre si, denominadas, respectivamente:

geratriz, Emax-Emin e Emin (que compõem o espectrômetro de prótons), relatório parcial e relatório final. A pasta geratriz contém os dados obtidos (área do traço revelado, localização X e localização Y) com o programa

5 Traço_Detector, desenvolvido para a aplicação deste método e que utiliza a linguagem de programação LabVIEW desenvolvida pela empresa NATIONAL INSTRUMENTS. A pasta Emax-Emin analisa os valores de área dos traços revelados (expressos em pixel²) e fornece o valor máximo de energia

10 associado àquela área, já que, pela curva de calibração, figura 6, verificou-se que, no intervalo de energias entre 200 keV e 1,2 MeV, há a possibilidade de que um dado valor de área esteja associado a duas energias, o que é inevitável, devido à característica daquela curva. A pasta

15 Emin faz o oposto, ou seja, verifica qual o valor mínimo de energia associado àquela área, cujo valor está vinculado à planilha Emax-Emin. A pasta relatório parcial, também vinculada à planilha Emax-Emin, reúne todos os valores de posição (x, y e z), de área e seus erros associados. A

20 pasta relatório final, vinculada à pasta relatório parcial, resume os principais dados sobre a localização de próton ou hidrogênio no interior do material sob estudo.

A localização de próton ou hidrogênio na cota de espessura do eixo z de um material depende das

25 características do mesmo para a degradação de suas energias iniciais após sofrerem espalhamento. Conhecendo-se ambos, além da energia final após atravessarem a amostra, pode-se determinar a cota de localização de cada próton na amostra, no instante em que houve a interação (eixo z), utilizando-se

30 o programa SRIM2000, por exemplo. Como cada próton de recuo produzirá um único traço com posição fixa no plano do detector (eixos x e y), a localização tridimensional de cada próton presente na amostra, no instante em que houve o

19/22

espalhamento elástico, poderá ser conhecida e reconstituída, processo este que independe do tipo de partícula espalhadora.

Após a irradiação da amostra hidrogenada com partículas alfa provenientes de uma fonte de Americio-241 (presente caso) durante 48 horas, por causa única e exclusiva de sua baixa atividade e de tal forma que haja tempo necessário para que as colisões entre as partículas aconteçam, devido às secções de choque micro e macroscópica para a reação de espalhamento elástico (α , p). Em seguida, o detector-é submetido durante uma hora a um ataque químico convencional de 9N de KOH à temperatura de 90°C para a revelação dos traços latentes devidos aos prótons de recuo detectados. Após isso, o detector é levado a um microscópio ótico (Objetiva 10X) acoplado a uma câmera CCD para que sejam capturadas as imagens dos traços revelados, com resolução de imagem de 800x580 pixel, em toda a extensão do detector que coincida com as dimensões X-Y da amostra que foi justaposta ao mesmo. Finalmente, as imagens obtidas devem ser analisadas por um programa de computador capaz de, simultaneamente, medir os valores das áreas dos traços revelados, bem como fornecer os valores das posições (x, y) relativas a elas no plano da imagem sob análise e que coincidem com as mesmas posições dos prótons de recuo no plano do detector e no interior da amostra por cota de espessura da amostra. No presente caso, para esta etapa do método, tem-se utilizado o programa Traço-Detector.

As figuras 8a, 8b e 8c mostram como exemplificação, respectivamente, os resultados obtidos para uma amostra de vidro metálico de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_4\text{B}_{13}$ com 2,5 mm X 2,5 mm X 10 μm e hidrogenada por via gasosa à pressão de 2 atm, à temperatura de 90°C e durante 4 horas: a) uma das imagens obtidas (com resolução de imagem de 800x580 pixel,

objetiva 10X e ocular 10X), após a revelação dos traços latentes de prótons de recuo para a amostra irradiada durante 48 horas com uma fonte de Amerício-241, cujo espectro de energia está mostrado na figura 4; b) a
5 localização bidimensional de hidrogênio para a amostra em questão em toda sua extensão; c) a localização tridimensional de hidrogênio para a amostra em questão em todo seu volume.

Durante longo tempo, acreditou-se que o
10 hidrogênio ficasse localizado uniformemente no volume da amostra de um vidro metálico amorfo [9], sobretudo, por não se dispor de um método que permitisse fazer experimentalmente sua localização tridimensional. Entretanto, pela utilização da técnica de ressonância
15 nuclear magnética (NMR) de prótons ficou evidenciado que os prótons deveriam apresentar distribuição não uniforme [10]. As figuras 8a, 8b e 8c, obtidas com a presente técnica (ATRE-p) mostram de forma conclusiva que o hidrogênio não se distribui uniformemente no volume do material amorfo.

20 Para a aplicação da técnica ATRE-p não se exige a preocupação de que seja detectada, a princípio, a existência de um determinado tipo de defeito no interior do material, conforme pode ser visto na literatura básica de ciência dos materiais. Isso acontece porque a energia de
25 ligação do próton no interior do material é da ordem de elétron-volt (eV), independentemente do tipo de defeito (interstícios tetraédricos e octaédricos, contorno de grão, discordância, etc.) ou do fato de ele ser amorfo ou cristalino. Como uma consequência imediata disso, as
30 energias disponíveis das partículas alfa disponíveis para provocarem os espalhamentos elásticos dos prótons são da ordem de keV a MeV, havendo, portanto, uma relação que varia de 10^3 a 10^6 , fazendo com que no instante da

interação o sistema constituído pela partícula alfa espalhadora e pelo hidrogênio possa ser considerado como um sistema isolado de partículas. Entretanto, numa etapa posterior, a localização de hidrogênio com relação à microestrutura do material deve ser feita, para que o estudo de caracterização do material possa ser aprofundado.

Aplicações da técnica ATRE-p

Na prática, a utilização da técnica ATRE-p pode ser utilizada para:

- 10 a) localização e determinação de conteúdo de hidrogênio em materiais amorfos ou cristalinos;
- b) estudo de caracterização de materiais para armazenamento de hidrogênio, sendo o hidrogênio o portador de energia;
- 15 c) controle de qualidade de materiais de componentes industriais (vasos de pressão, tubulação, flanges, etc);
- d) certificação de materiais (aços) que são suscetíveis à fragilização por hidrogênio (FPH);
- e) análise de falhas: conteúdo e localização de hidrogênio em microestruturas;
- 20 f) utilização da técnica ATRE-p com a geometria por reflexão, utilizando-se um feixe de partículas alfa e/ou feixe de nêutrons rápidos, para a detecção, respectivamente, de prótons e prótons e/ou nêutrons espalhados, conforme mostra esquematicamente a figura 9, que representa um exemplo de utilização da técnica ATRE-p com geometria por transmissão e reflexão, utilizando feixe de nêutrons rápidos, e geometria por reflexão usando partículas alfa., onde (A) representa nêutrons incidentes, paralelos e colimados, (B) o detector de traços, (C) o feixe incidente de neutrons rápidos, paralelo e colimado e/ou partículas alfa, (D) a parede de um vaso de pressão,
- 25
- 30

(E) o detector de traços e (F) nêutrons e/ou prótons espalhados.

O exemplo apresentado acima não deve ser considerado como limitativo ao escopo da presente invenção, pois o processo possui diversas aplicações como em laboratórios, industrial e de campo

REIVINDICAÇÕES

1- "Processo de Análise de Traços por Recuo Elástico de Prótons (ATRE-p) para localização de hidrogênio em materiais" caracterizado por localizar e determinar bi e tridimensionalmente o conteúdo de hidrogênio em materiais amorfos e cristalinos, orgânicos e inorgânicos utilizando detectores sólidos de traços nucleares, fontes transportáveis de Amerício-241 (partículas alfa) ou similares, aceleradores de partículas tipo ciclotron ou gerador de Van der Graff, fontes transportáveis de nêutrons de Amerício-Berílio, Amerício-Boro ou similares e geradores de nêutrons.

2- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por usar detectores sólidos de traços nucleares, por exemplo, do tipo PM 355 da empresa Pershore page Mouldings, o qual é submetido a ataque químico, por exemplo nas seguintes condições: solução de KOH 9 N, à temperatura de 90°C e durante uma hora, para a obtenção de curva de calibração de áreas dos traços revelados em função da energia dos prótons e para a obtenção da resolução em energia do detector.

3- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela Análise de Traços por Recuo Elástico de Prótons (ATRE-p) em geometria por reflexão, utilizando detectores sólidos de traços nucleares, fonte transportável de Amerício-241 e/ou similares e/ou acelerador de partículas tipo ciclotron ou gerador de Van der Graff.

4- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela Análise de Traços por Recuo Elástico de Prótons (ATRE-p) em geometria por transmissão, utilizando detectores sólidos de traços nucleares e fonte transportável para produção de nêutrons tais como,

Americio-Berílio, Americio-Boro e/ou similares, bem como geradores de nêutrons.

5- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela Análise de Traços por Recuo Elástico de Prótons (ATRE-p) em geometria por reflexão, utilizando detectores sólidos de traços nucleares e fonte transportável para produção de nêutrons tais como Americio-Berílio, Americio-Boro e/ou similares, bem como geradores de nêutrons.

10 6- "Uso" conforme descrito nas reivindicações anteriores, caracterizado pela aplicação em laboratórios, industrial e de campo, sendo neste caso, a detecção simultânea de prótons e nêutrons espalhados.

FIGURAS

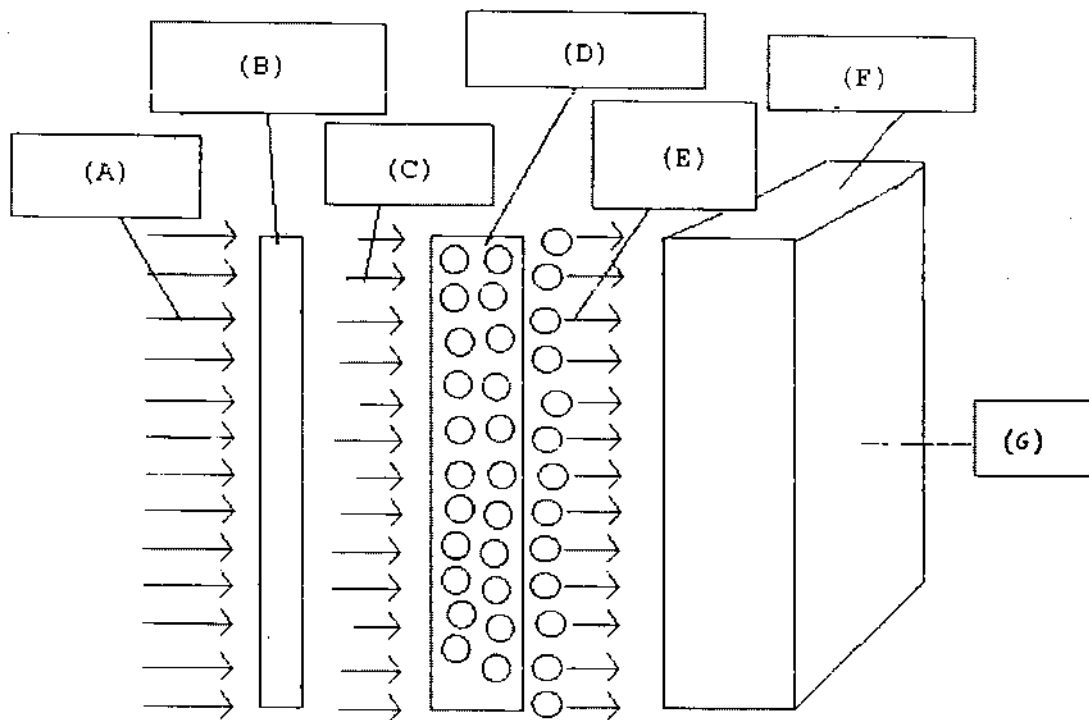


Figura 1

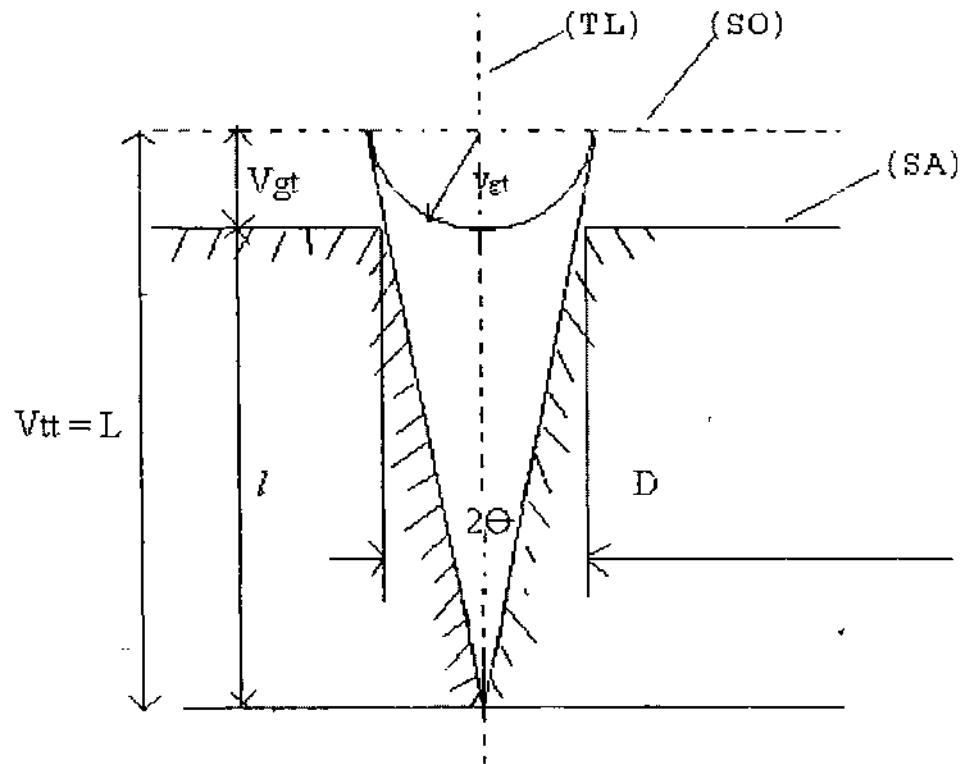


Figura 2

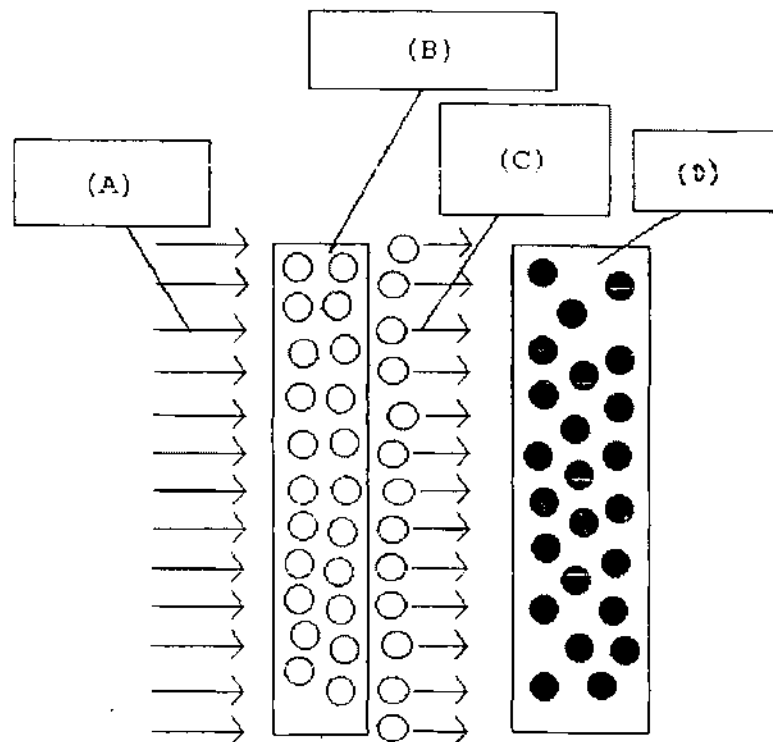


Figura 3

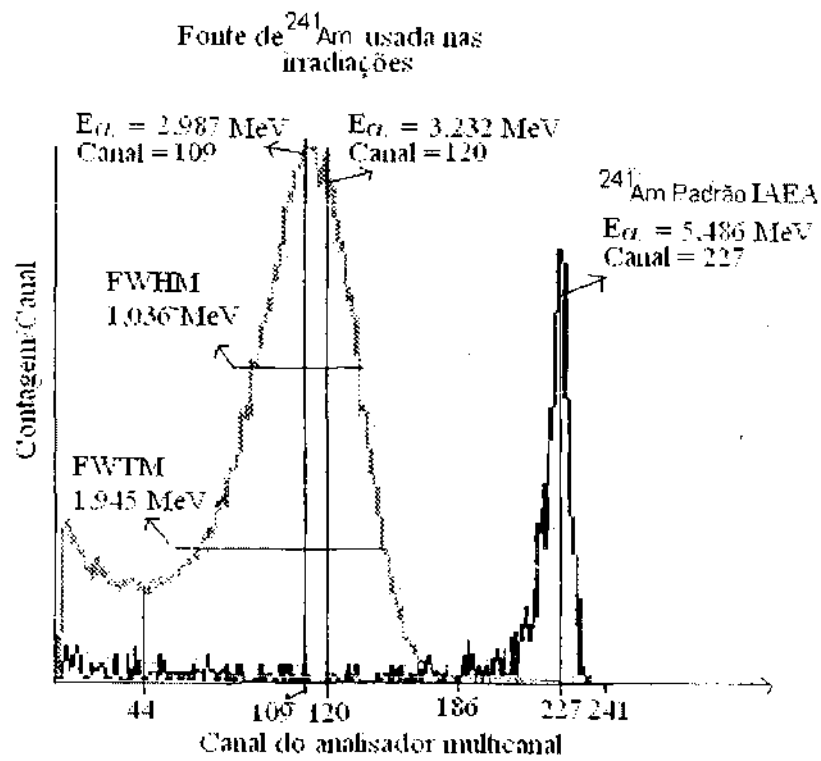


Figura 4

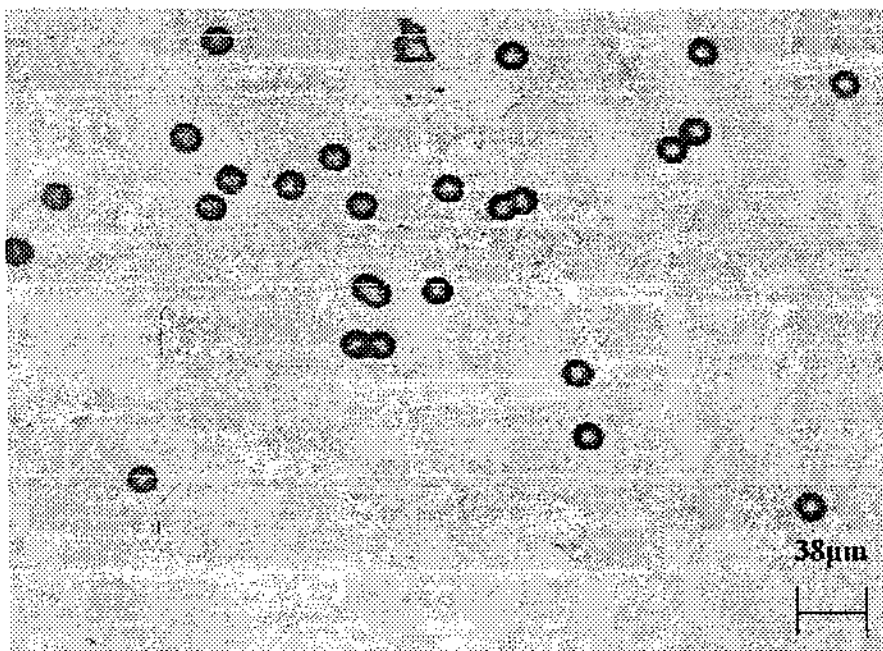


Figura 5

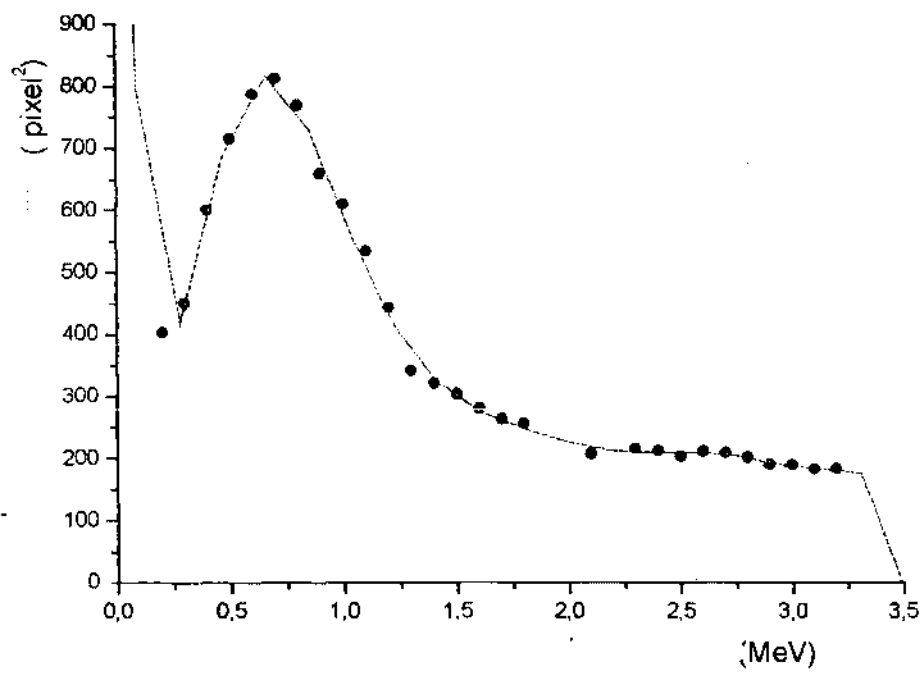


Figura 6

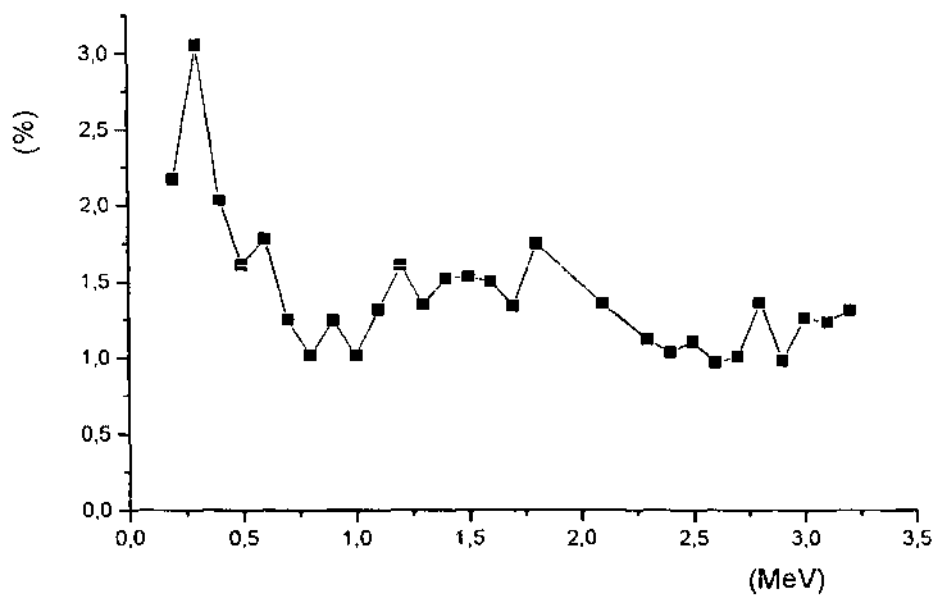


Figura 7

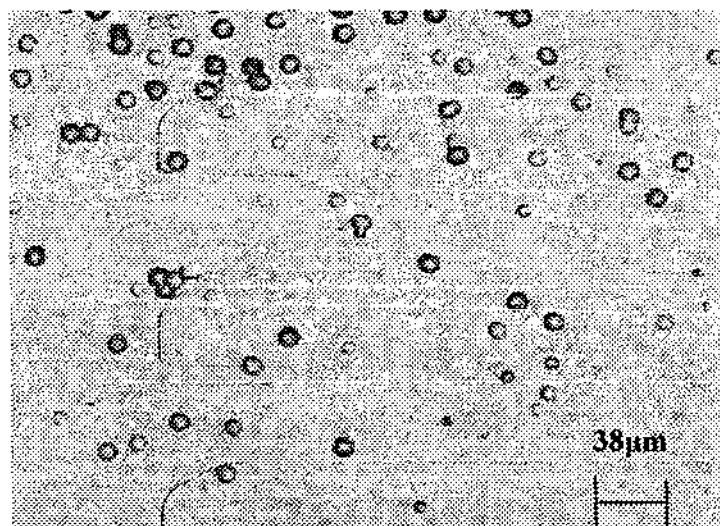


Figura 8a

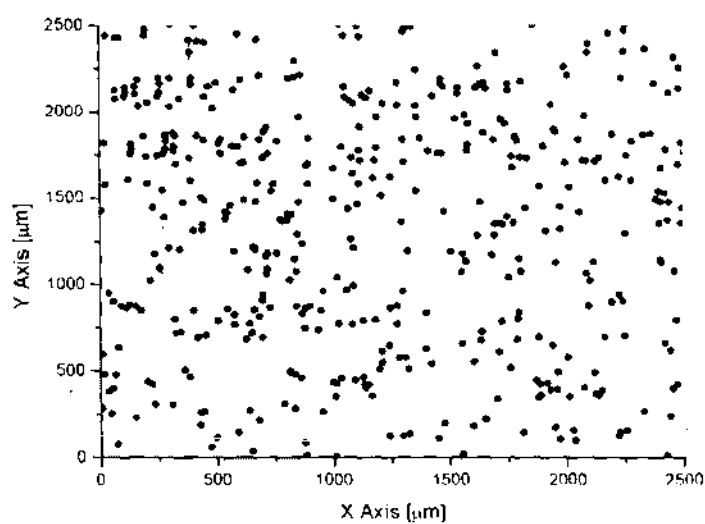


Figura 8b

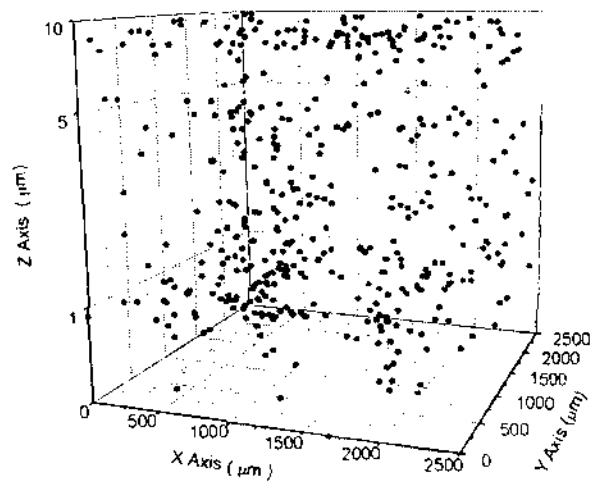


Figura 8c

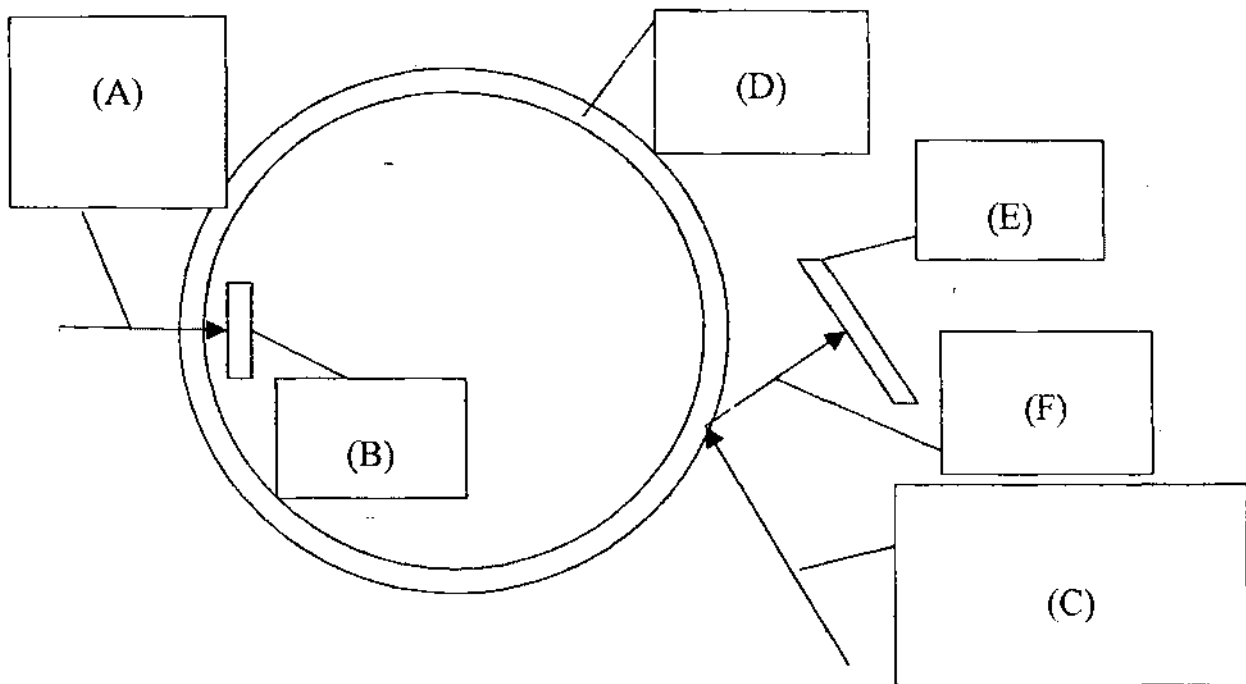


Figura 9

RESUMO

Patente de Invenção para ("Processo de Análise de Traços por Recuo Elástico de Prótons (ATRE-p) para Localização de Hidrogênio em Materiais e seu Uso")

5 A presente invenção refere-se ao desenvolvimento da técnica de detecção de traços nucleares para que permita, em conjunto com a técnica de detecção de partículas carregadas espalhadas, a localização tridimensional de hidrogênio numa amostra de material
10 amorfo ou cristalino.

Ainda como parte deste processo, a técnica desenvolvida pode ser utilizada com uma fonte radioativa portátil de Amerício-241, para aplicação industrial e/ou de laboratório, e aceleradores de partículas, tais como
15 ciclotron e geradores de Van der Graff, para aplicação da invenção em laboratório. A técnica ATRE-p mostrou que, além da localização de hidrogênio, também permite quantificar a concentração do mesmo na amostra.